

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



1.7FR99/02667

03/03/2006 4

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 29 NOV 1999

WIPO

PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 NOV. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **30 OCT. 1998**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **98 13682-**
DATE DE DÉPÔT **30 OCT. 1998**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

**Catherine WATTREMEZ
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer**

92408 COURBEVOIE CEDEX

n° du pouvoir permanent références du correspondant

téléphone

13/02/1998

R 98145 / CW

01.47.68.15.02

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum).

**GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT
UNE MATIÈRE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE**

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

642014526

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s)

FRANÇAISE

Adresse (s) complète (s)

**25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE**

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre
Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 13682

R 98145

TITRE DE L'INVENTION :

GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UNE MATIERE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

TAISNE Laurent
84, rue le Pic
75018 PARIS
FRANCE

HECAEN Jean-Pierre
38, avenue Louis Bordes
Appt. 94
93240 STAINS
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 29 Octobre 1999

Catherine WATTREMEZ

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiées(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
17	/	/	RM	D 3 4	2 6 NOV. 1998 J H

GRANULES REDISPERSABLES DANS L'EAU COMPRENANT UNE MATIERE ACTIVE SOUS FORME LIQUIDE

5 La présente invention a pour objet des solides redispersables dans l'eau comprenant une matière active sous forme liquide, leur procédé de préparation et leur utilisation. De préférence, les solides sont des granulés, cependant l'invention peut couvrir des poudres, des objets dont la taille est de quelques millimètres de côté.

Dans ce qui va suivre, on ne fera référence qu'à des granulés sachant que
10 l'invention n'est pas limitée à cette mise en forme.

Dans certains domaines, comme par exemple ceux de l'alimentaire, de la cosmétique, des peintures ou de l'agrochimie, on est conduit à préparer des formulations à partir de matières actives sous la forme de liquide hydrophobe. L'une des possibilités de formulation est de préparer des émulsions huile dans eau de telles
15 matières.

Cependant, on se trouve en face de problèmes liés à la stabilité au stockage de ces émulsions, tant sur le plan de la stabilité de l'émulsion elle-même (crémage, floculation, mûrissement et coalescence), mais aussi de la stabilité de la matière active (dégradation par hydrolyse par exemple).

20 Enfin, il n'est pas à négliger le fait que pour être facilement manipulables et pompables, de telles formulations présentent des teneurs relativement peu élevées en matière active et une quantité d'eau importante.

On a donc proposé de mettre en forme de telles émulsions sous la forme de poudres, contenant des concentrations élevées en matière active initialement sous
25 forme de liquide hydrophobe.

Ces poudres sont obtenues par séchage d'une émulsion comprenant la matière active sous forme de liquide hydrophobe, ainsi qu'un système tensioactif approprié.

Par exemple, un système tensioactif approprié est constitué par un tensioactif non ionique du type des dérivés polyoxyalkylénés, et un composé hydrosoluble choisi parmi
30 les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

La présente invention a pour objet une amélioration du procédé décrit ci-dessus; dont l'intérêt n'est toutefois pas remis en cause.

Ainsi, la présente invention a pour objet des granulés redispersables dans l'eau, comprenant :

- 35
- au moins une matière active sous forme de liquide hydrophobe,
 - au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
 - au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable choisi parmi :
 - (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation

- d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et
 - d'au moins un monomère hydrocarboné, linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, et/ou
 - d'au moins un monomère (III) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé ;
- (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (iii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
- (iv) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

Les granulés selon l'invention présentent une meilleure tenue au stockage. En effet, ils sont moins sensibles à l'humidité. En outre, les granulés ont une coulabilité améliorée.

Un autre avantage des granulés selon l'invention est qu'il est toujours aussi aisé, voire plus, de les remettre en dispersion. En effet, les granulés, du fait de leur composition, se redispersent spontanément dans l'eau pour donner des émulsions stables, présentant une granulométrie voisine de celle de l'émulsion initiale.

Bien évidemment, les granulés selon la présente invention sont toujours avantageux en ce sens que les concentrations en matières actives peuvent être très élevées, en comparaison avec les émulsions, ce qui a pour conséquence qu'une plus faible quantité de granulés sera suffisante.

De plus cette mise en forme permet de résoudre le problème de la dégradation de la matière active lorsque celle-ci est sensible à l'hydrolyse.

La présente invention permet aussi de disposer d'une préformulation sous forme de granulés, donc plus facilement utilisable que des émulsions, par exemple dans le cas où ladite préformulation est ajoutée à une formulation en poudre.

Enfin, la présente invention propose une solution aux problèmes de la mise en forme de produits liquides qui sont habituellement formulés par absorption sur un support. Ces formulations sont souvent peu concentrées en matière active et il peut se

produire une séparation de phases entre le support et la matière active par migration de la matière active au cours du stockage.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui va suivre.

5 Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les granulés selon l'invention comprennent au moins une matière active sous la forme d'un liquide hydrophobe.

Toutes les matières actives conviennent à l'invention dans la mesure où elles se présentent à température ambiante sous forme de liquide non miscible ou très faiblement miscible dans l'eau, ou sous une forme solubilisée dans un solvant
10 organique.

Par faiblement miscible, on entend des matières actives dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids.

Il est à noter que la présente invention peut s'appliquer à la mise en forme de matières actives dont le point de fusion est inférieur ou égal à 100°C, plus
15 particulièrement inférieur ou égal à 80°C.

Par la suite, on entendra par matière active, soit la matière active pure, soit la matière active solubilisée dans un solvant, soit un solvant.

A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de l'alimentaire, on peut citer les mono-, di- et triglycérides, les huiles essentielles, les arômes, les colorants.
20

A titre d'exemple de matières actives dans le domaine de la cosmétique on peut citer les huiles silicones appartenant par exemple à la famille des diméthicones.

A titre d'exemple de matières actives convenables pour la réalisation de l'invention, dans le domaine des peintures, on peut citer les résines alkydes, les résines époxy, les isocyanates bloqués ou non.

25 Dans le domaine du papier, on peut citer à titre d'exemple les résines de collage et d'hydrofugation telles que le dimère d'alkylcétène (AKD) ou l'anhydride alcényle succinique (ASA).

Dans le domaine de l'agrochimie, les matières actives phytosanitaires peuvent être choisies parmi la famille des α -cyano-phénoxybenzyl carboxylates ou des α -cyano-halogénophénoxy-carboxylates, la famille des N-méthylcarbonates comprenant des
30 substituants aromatiques, les matières actives telles que Aldrin, Azinphos-methyl, Benfluralin, Bifenthrin, Chorphoxim, Chlorpyrifos, Fluchloralin, Fluroxypyr, Dichloruos, Malathion, Molinate, Parathion, Permethrin, Profenofos, Propiconazole, Prothiofos, Pyrifenox, Butachlor, Metolachlor, Chlorimephos, Diazinon, Fluazifop-P-butyl, Heptopargil, Mecarbam, Propargite, Prosulfocarb, Bromophos-ethyl, Carbophenothion,
35 Cyhalothrin.

Dans le domaine de la détergence, on peut mentionner en tant que matière active possible les antimousses silicones.

Il est de même possible d'utiliser des matières actives telles que les lubrifiants pour le travail ou la déformation des matériaux.

Notons que la matière active peut être choisie parmi les solvants ou les mélanges de solvants. Dans un tel cas, on met en oeuvre des solvants pas ou peu miscibles dans l'eau au sens indiqué précédemment. Parmi les solvants susceptibles d'être utilisés, on peut citer les solvants comme notamment ceux mis en oeuvre pour le nettoyage ou le décapage, tels que les coupes pétrolières aromatiques, les composés terpéniques comme le D-limonène, ou encore le L-limonène, ainsi que les solvants comme le Solvesso®. Conviennent aussi comme solvants, les esters aliphatiques, comme les esters méthyliques d'un mélange d'acides acétique, succinique et glutarique (mélange d'acides sous-produit de la synthèse du Nylon), les huiles comme l'huile de vaseline, et les solvants chlorés.

Enfin, les matières actives peuvent être mises en oeuvre en présence d'un solvant organique. Plus particulièrement, ce solvant est choisi parmi les produits non solubles ou peu miscibles dans l'eau au sens indiqué auparavant.

Par exemple, on peut mentionner les huiles minérales, les mono- di- et triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés ; il peut s'agir aussi de triglycérides de synthèse ou naturels, ainsi que les solvants cités précédemment.

On peut de même employer comme solvant des huiles végétales, comme les huiles de colza, tournesol, arachide, olive, noix, maïs, soja, lin, chanvre, pépins de raisin, coprah, palme, graines de coton, babassu, jojoba, sésame, ricin. Peuvent aussi convenir les esters courts (en C₁-C₄) d'acides gras comprenant 7 à 18 atomes de carbone, les esters d'huiles végétales de pentaérythritol.

Bien évidemment, toutes ces listes ne sont données qu'à titre indicatif et ne sauraient être considérées comme exhaustives.

Les granulés selon l'invention comprennent en outre au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés.

Plus particulièrement, on peut citer :

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensioactifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance

hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris entre 10 et 50.

Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco et sont de préférence éthoxylés.

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

De même, le terme acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-

propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

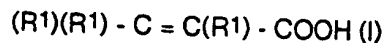
- 5 Les granulés redispersables selon l'invention comprennent en outre au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable choisi parmi une liste de quatre type de composés.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, une première variante de l'invention consiste à mettre en oeuvre en tant que composé hydrosoluble ou hydrodispersable, au moins un polymère issu de la polymérisation :

- 10
- d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et
 - d'au moins un monomère hydrocarboné, linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, et/ou
- 15
- d'au moins un monomère (III) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé.

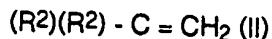
Selon un mode de réalisation particulier de cette première variante, on peut citer tout d'abord les polymères issus de la polymérisation :

- 20
- d'au moins un monomère de formule (I) :



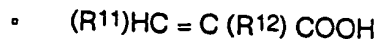
formule dans laquelle les radicaux R1, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C₁ - C₁₀ comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et

- 25
- d'au moins un monomère de formule (II) :



formule dans laquelle les radicaux R2, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀.

- 30
- Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le monomère de formule (I) est un acide monocarboxylique ou polycarboxylique, un anhydride carboxylique correspondant à la formule suivante :



formule dans laquelle :

- 35
- R11, représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou un groupement - (CH₂)_n - COOH dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄ ;

R12 représente un atome d'hydrogène, un groupement - (CH₂)_m - COOH dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C₁-C₄.

De préférence, R11 représente un atome d'hydrogène, un groupement -COOH ou (CH₂)-COOH, un radical méthyle, et R12, il représente un atome d'hydrogène, un groupement -CH₂ COOH ou un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation plus particulier, le monomère de formule (I) est
5 choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

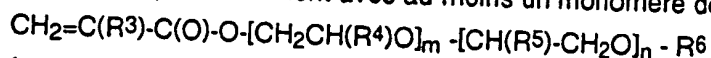
En ce qui concerne le monomère de formule (II), ce dernier peut être notamment
choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-
méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl
10 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-
pentène.

De préférence, le copolymère de formule (i) est issu de la polymérisation de
l'anhydride maléique et du 2,4,4 - triméthyl 1-pentène.

Il est précisé que le polymère (i) est obtenu plus particulièrement en effectuant une
15 polymérisation radicalaire des monomères (I) et (II).

Ces composés sont bien connus de l'homme de l'art. A titre de copolymère de ce
type, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination Gerozon® T36 (anhydride
maléique/diisobutylène) commercialisé par Rhodia Chimie, ainsi que le Sokalan® CP9
(anhydride maléique/oléfine) commercialisé par BASF.

Un second mode de réalisation particulier de cette première variante consiste à
20 mettre en oeuvre un polymère (i) obtenu par polymérisation d'au moins un monomère de
formule (I) décrit précédemment avec au moins un monomère de formule (III) :



formule dans laquelle :

- 25 R³ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
R⁴ et R⁵ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical
alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
R⁶ est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de
préférence de 8 à 30 atomes de carbone,
30 n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 et m est compris entre 0
et 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre
2 et 100, de préférence entre 6 et 100.

De préférence, on utilise des monomères de formule (III) pour lesquels R⁶ est un
radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, un radical phényle substitué par
35 un à trois groupements 1-phényléthyles, un radical alkylphényle dont le radical alkyle
contient de 8 à 16 atomes de carbone.

Parmi les monomères de ce type, susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer
ceux décrits dans les brevets EP 705854, US 4 138 381 ou encore US 4 384 096.

Le polymère obtenu par réaction des monomères (I) et (III) est de préférence obtenu par polymérisation radicalaire.

Notons que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un polymère (i) comprenant les trois monomères qui viennent d'être décrits.

5 A titre d'indication, la masse moléculaire en poids des polymères (i) est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

10 Il est précisé que la masse moléculaire du polymère ainsi que les proportions respectives des monomères (I) et (II) et/ou (III) sont telles que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 30 et 80 % en poids.

15 Une deuxième variante de la présente invention est constituée par l'utilisation, en tant que composé hydrosoluble ou hydrodispersable, d'au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère de formule (I) telle que définie précédemment et comportant, en outre, au moins un greffon hydrophobe hydrocarboné en C₄ - C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

Tout ce qui a été indiqué auparavant à propos du monomère de formule (I) reste applicable dans le cas du polymère (ii) et ne sera donc pas repris ici.

20 Notons que ce polymère est obtenu de préférence, en mettant oeuvre une polymérisation radicalaire.

Mais plus particulièrement, le monomère (I) est choisi parmi les acides ou les anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

25 Par ailleurs, le greffon hydrophobe est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques comprenant 4 à 30 atomes de carbone, et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène.

30 Il est à noter que les greffons sont reliés au squelette du polymère par l'intermédiaire de groupements ester et/ou amide.

35 De tels polymères greffés sont obtenus en mettant en oeuvre des méthodes connues de l'homme de l'art consistant dans un premier temps à faire polymériser, de préférence par voie radicalaire le ou les monomères (I), puis à faire réagir une partie des fonctions carboxyliques libres, avec des réactifs choisis notamment parmi les alcools ou les amines hexylique, heptylique, laurylique, béhénique, éventuellement éthoxylés et/ou propoxylés, les mono-, di- ou tristyrylphénols éventuellement éthoxylés et/ou propoxylés.

A titre indicatif, la masse moléculaire en poids des polymères (II) est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

Cependant, la masse moléculaire ainsi que les proportions respectives de monomère(s) (I) et de greffons hydrophobes est telle que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 30 et 80 % en poids.

Les polymères (i) et (ii) peuvent en outre comprendre des motifs correspondant à des monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (IV) autres que les monomères (II).

Parmi les monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (b), on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène,
- les C₁-C₂₀ alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle,
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acétates ou propionates de vinyle ou d'allyle,
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène comme le chlorure de vinyle ou de vinylidène,
- les nitriles α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile,
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle,
- les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide.

Si de tels monomères sont présents, la polymérisation a lieu en leur présence.

Une troisième variante de la présente invention, consiste à employer en tant que composé hydrosoluble ou hydrodispersable, au moins un polypeptide d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀ saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

Les polymères peptidiques d'origine naturelle ou synthétique sont des homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminiacides, et hydrolyse. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique, que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et d'acides aminés d'autres. Parmi les aminoacides copolymérisables, on peut entre autres, citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine,

la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Parmi les polypeptides d'origine naturelle, on peut mentionner les protéines d'origine végétale ou animale, hydrosolubles ou hydrodispersables. Les protéines d'origine végétales sont de préférence des hydrolysats de protéines. Leur degré d'hydrolyse est plus particulièrement inférieur à 40 %.

Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif, les protéines provenant des graines protéagineuses, notamment celles de pois, féverole, lupin, haricot et lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles de blé, orge, seigle, maïs, riz, avoine, millet ; les protéines provenant de graines oléagineuses notamment celles du soja, arachide, tournesol, colza et noix de coco ; les protéines provenant de feuilles notamment luzerne et ortie ; les protéines provenant d'organes végétaux et réserves enterrées notamment celles de pomme de terre, betterave.

Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer par exemple, les protéines musculaires, notamment les protéines du stroma, la gélatine ; les protéines provenant du lait, notamment caséine, lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

Les protéines d'origine végétale et plus particulièrement les protéines provenant du soja et du blé sont préférées.

Ce qui a été indiqué auparavant à propos de la nature du greffon hydrophobe reste valable et en sera pas repris ici.

Il est à noter que les greffons hydrophobes peuvent être liés au polypeptide par l'intermédiaire de liaisons amide, ester, urée, uréthane, isocyanate, amino.

Les polymères greffés sont obtenus par réaction d'une partie des fonctions amines ou acides libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

Les composés préférés présentent un degré de polymérisation faible. Plus particulièrement, à titre d'illustration, la masse moléculaire en poids est inférieure à 20000 g/mole.

Il est précisé que la masse moléculaire du polymère, ainsi que la proportion de greffon par rapport au polypeptide, sont telles que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en poids, de préférence entre 30 et 80 % en poids.

Selon une dernière variante de la présente invention, le composé hydrosoluble ou hydrodispersable est choisi parmi les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant un greffon hydrophobe hydrocarboné, en C₄ - C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

De tels composés sont notamment décrits dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS éditeurs, 1987.

A titre d'exemple non limitatif de polysaccharides fortement dépolymérisés, on peut citer ceux obtenus à partir du dextran, d'amidon, de maltodextrine, de gomme
 5 xanthane et de galactomannanes tels que le guar ou la caroube.

Ces polysaccharides présentent de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500 g/l.

Au sujet des greffons hydrophobes, on pourra se référer à ce qui a été indiqué auparavant.

10 Il est à noter que les greffons hydrophobes peuvent être liés au polysaccharide par l'intermédiaire de liaisons ester, amide, urée, uréthane, isocyanate, amino.

Les polymères greffés sont obtenus par réaction d'une partie des fonctions alcools ou acides libres, avec des composés permettant de créer les liaisons précitées.

Plus particulièrement, à titre d'illustration, la masse moléculaire en poids de ces
 15 polymères est inférieure à 20000 g/mole.

Cependant, il est précisé que la masse moléculaire du polymère dépolymérisé, ainsi que la proportion de greffon par rapport au polysaccharide sont telles que le polymère résultant ne précipite pas lorsqu'il est en solution aqueuse avec le tensioactif non ionique ; la concentration en polymère étant comprise entre 0 exclu et 90 % en
 20 poids de préférence entre 30 et 80 % en poids.

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles ou hydrodispersables en combinaison.

Les granulés redispersables de la présente invention peuvent contenir en outre un tensioactif supplémentaire ionique.

25 Les tensioactifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensioactifs amphotères, les alkyl-bétaïnes, les alkyltriméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les
 30 alkylsultaïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL® commercialisé par Rhodia, Ampholac 7T/X® et Ampholac 7C/X® commercialisés par Berol Nobel.

Les granulés selon l'invention peuvent en outre comprendre au moins un tensio-
 35 actif supplémentaire anionique.

On peut utiliser à ce titre des sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les

alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R, 5 identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est possible d'ajouter aux granulés redispersables selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application de ces derniers.

Comme cela a été indiqué auparavant, les granulés redispersables selon 10 l'invention, présentent des teneurs élevées en matière active.

Ainsi, la teneur en matière active est comprise, de manière avantageuse, entre 40 et 90 parties en poids dans le granulé. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en matière active est supérieure à 50 parties en poids.

La quantité de tensioactif non ionique et de composé hydrosoluble ou 15 hydrodispersable varie plus particulièrement entre 10 et 60 parties en poids dans le granulé.

Le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le composé hydrosoluble ou hydrodispersable, peut varier dans un large domaine. Cependant selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le 20 rapport pondéral des concentrations est compris entre 50 / 50 et 90 / 10.

Dans le cas où les granulés redispersables de l'invention comprennent au moins un tensioactif supplémentaire, le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le tensioactif supplémentaire, est compris entre 5 et 10.

Le procédé de préparation des granulés redispersables va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le procédé consiste dans une première étape à 25 préparer une émulsion dans l'eau, d'au moins une matière active, d'au moins un tensioactif non ionique, d'au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable.

L'émulsion peut aussi comprendre au moins un tensioactif supplémentaire, si un tel composé est employé.

30 Bien évidemment, dans le cas où des additifs classiques sont utilisés, on peut les ajouter lors de la formation de l'émulsion.

On peut mettre en oeuvre toutes les méthodes de préparation d'émulsions connues de l'homme du métier et qui sont décrites dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL 35 DEKKER INC., 1983.

Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe convient à la préparation des granulés selon l'invention. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à préparer un mélange contenant l'eau et le ou les tensioactifs, y compris le composé

hydrosoluble ou hydrodispersable, puis à introduire la matière active sous forme liquide, sous agitation.

Une autre méthode convenable est l'émulsification par inversion de phases. Selon cette voie, on mélange la matière active avec un tensioactif non ionique et on introduit goutte à goutte et sous agitation, l'eau pouvant contenir les autres constituants tels que le composé hydrosoluble ou hydrodispersable par exemple. A partir d'une certaine quantité d'eau introduite, il se produit une inversion de l'émulsion. On obtient alors une émulsion directe huile dans eau. On dilue ensuite l'émulsion obtenue dans l'eau de manière à obtenir une fraction volumique en phase dispersée appropriée.

On peut enfin préparer l'émulsion en mettant en oeuvre des broyeurs colloïdaux tels que MENTON GAULIN et MICROFLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

La granulométrie moyenne de l'émulsion est en général comprise entre 0,1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres.

Selon une variante préférée de l'invention, on prépare au préalable un mélange comprenant l'eau la matière active et le tensioactif non ionique. Une fois cette préémulsion obtenue en mettant en oeuvre les moyens précités, on ajoute le composé hydrosoluble ou hydrodispersable et l'on homogénéise.

L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.

La quantité de matière sèche de l'émulsion est généralement comprise entre 10 et 99 % en poids et préférentiellement entre 30 et 80% en poids.

Les teneurs respectives de divers constituants sont choisies de telle sorte que les granulés séchés présentent la composition définie auparavant.

La seconde étape du procédé de préparation selon l'invention consiste à sécher l'émulsion ainsi formulée pour obtenir des granulés.

La méthode mise en oeuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir des granulés, peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier. Ainsi, on peut envisager un séchage en étuve. Cependant, selon une réalisation particulière de l'invention, on met en oeuvre une méthode de séchage dite rapide de l'émulsion.

Conviennent à ce titre le séchage par atomisation, ou mettant en oeuvre des tambours Duprat®, la lyophilisation (congélation-sublimation).

Ces modes de séchage, comme notamment le séchage par atomisation, sont particulièrement indiqués car ils permettent de conserver l'émulsion en l'état et d'obtenir directement des granulés.

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant d gaz chaud.

La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C. Ces températures sont données à titre indicatif, et dépendent de la stabilité thermique des divers éléments.

- 5 Dans le cas d'opérations de séchage de l'émulsion réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des particules que l'on peut éventuellement broyer. Si nécessaire, ces particules peuvent faire l'objet d'une mise en oeuvre ultérieure, comme une étape d'agglomération, de
- 10 manière à obtenir des granulés.

Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette seconde étape de séchage. On recommande, à titre d'exemple, d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice, la bentonite, l'oxyde de

15 titane, le talc, l'alumine hydratée et le sulfoaluminate de calcium.

Un exemple concret mais non limitatif va maintenant être présenté.

EXEMPLE

20

Dans 56 g d'une solution aqueuse de Géropon T 36 (à 26,3 %), on ajoute, sous agitation au moyen d'une pale cadre (250 tours/minute), 3,2 g de Soprophor® CY8 (tristylphénol éthoxylé 25 OE), 0,5 g de Na₂CO₃.

Une fois un mélange homogène obtenu, on ajoute 18,5 g de Métolachlor.

25

On agite, ensuite le mélange pendant 2 minutes, au moyen de la pale cadre (1000 tours/minute).

A l'issue de cette opération, on obtient une émulsion qui est séchée à 70°C en couche mince pendant une durée suffisante pour obtenir un film sec.

Le film est alors broyé pour donner des particules qui sont ensuite tamisées de

30 manière à obtenir la granulométrie désirée.

Les particules contiennent 50,1 % de métolachlor.

Les particules se redispersent spontanément et se transforment en émulsion, lorsqu'elles sont mises en contact avec l'eau.

35

REVENDECATIONS

1. Granulés redispersables dans l'eau, caractérisés en ce qu'ils comprennent :
 - 5 - au moins une matière active sous forme de liquide hydrophobe,
 - au moins un tensioactif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
 - au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable choisi parmi :
 - (i) au moins un polymère obtenu par polymérisation
 - 10 • d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et
 - d'au moins un monomère hydrocarboné, linéaire ou ramifié, monoéthyléniquement ou polyéthyléniquement insaturé, et/ou
 - d'au moins un monomère (III) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé ;
 - 15 (ii) au moins un polymère issu de la polymérisation d'au moins un monomère (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé, et par comprenant en outre au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - 20 (iii) les polypeptides d'origine naturelle ou synthétique, comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non, aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;
 - 25 (iv) les polysaccharides fortement dépolymérisés comportant au moins un greffon hydrophobe, hydrocarboné, en C₄-C₃₀, saturé ou non aromatique ou non, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.
2. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le polymère (i) est issu de la polymérisation
 - 30 • d'au moins un monomère de formule (I) :

$$(R^1)(R^1) - C = C(R^1) - COOH \text{ (I)}$$
 formule dans laquelle les radicaux R¹, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C₁ - C₁₀ comprenant éventuellement un groupement - COOH, un groupement - COOH ; et
 - 35 • d'au moins un monomère de formule (II) :

$$(R^2)(R^2) - C = CH_2 \text{ (II)}$$
 formule dans laquelle les radicaux R², identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C₁ - C₁₀ ; et/ou

- d'au moins un monomère de formule (III) :

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^4)\text{O}]_m-[\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{R}^6$$

formule dans laquelle :

R^3 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

5 R^4 et R^5 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

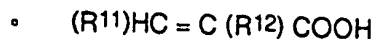
R^6 est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone,

10 n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100 et m est compris entre 0 et 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100.

3. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le tensioactif non ionique est choisi parmi :

- 15
- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- 20
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

4. Granulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est un acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou un anhydride carboxylique, correspondant à la formule suivante :



formule dans laquelle :

30 R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-\text{COOH}$ ou un groupement $-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans lequel n est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C_1-C_4 ; R^{12} représente un atome d'hydrogène, en groupement $-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ dans lequel m est compris entre 1 et 4, un radical alkyle en C_1-C_4 .

5. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est tel que le radical R^{11} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-\text{COOH}$ ou $-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$, un radical méthyle, et le radical R^{12} représente un atome d'hydrogène, un groupement $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ou un radical méthyle.

6. Granulés selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisés en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.
- 5 7. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le monomère (II) est choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.
- 10 8. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le monomère (III) est tel que R⁶ est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyles, un radical alkylphényle dont le radical alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone.
- 15 9. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polymère (i) ou (ii) peut comprendre en outre un ou plusieurs motifs correspondant à des monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (IV) autres que les monomères (II).
- 20 10 Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le monomère (IV) est choisi parmi :
- les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène,
 - les C₁-C₂₀ alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les
 - 25 acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle,
 - les esters de vinyle ou d'allyle d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acétates ou propionates de vinyle ou d'allyle,
 - les halogénures de vinyle ou de vinylidène comme le chlorure de vinyle ou de vinylidène,
 - 30 • les nitriles α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile,
 - les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle,
 - les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide.
- 35 11. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le greffon est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques, comprenant 4 à 30 atomes de carbone et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène.

12. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polymère (i) est issu de la polymérisation de l'anhydride maléique et du 2,4,4-triméthyl-1-pentène.
- 5
13. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les polypeptides (iii) sont choisis parmi les homopolymères et copolymères dérivés au moins de l'acide aspartique, glutamique.
- 10
14. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que les polysaccharides (iv) sont choisis parmi les composés fortement dépolymérisés obtenus à partir de dextran, d'amidon, de maltodextrine, de gomme xanthane, et de galactomannanes, tels que le guar ou la caroube.
- 15
15. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils peuvent comprendre en outre au moins un tensioactif supplémentaire ionique.
- 20
16. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la teneur en matière active est comprise entre 40 et 90 parties en poids dans le granulé.
- 25
17. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la quantité de tensioactif non ionique et de composé hydrosoluble ou hydrodispersalbe, varie entre 10 et 60 parties en poids dans le granulé.
- 30
18. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le composé hydrosoluble ou hydrodispersable est compris entre 50 / 50 et 90 / 10.
- 35
19. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensioactif non ionique et le ou les tensioactifs supplémentaires est compris entre 5 et 10.
20. Procédé de préparation des granulés redispersables dans l'eau tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :
- on prépare une émulsion dans l'eau d'au moins une matière active, d'au moins un tensioactif non ionique, d'au moins un composé hydrosoluble ou hydrodispersable,

- on sèche l'émulsion ainsi obtenue.

21. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on prépare une émulsion comprenant 10 à 99 % en poids de matières sèches, de préférence 30 à 80 % en poids.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, caractérisé en ce que l'on effectue un séchage par atomisation.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que l'on effectue un séchage au moyen d'un tambour Duprat®.
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que la matière active est choisie parmi les matières actives utilisables dans les domaines de l'alimentaire, de la détergence, de la cosmétique, des peintures, du papier, de l'agrochimie, du travail ou de la déformation des métaux.

6. Granulés selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisés en ce que le monomère (I) du polymère (i) ou (ii) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique maléique, fumarique, itaconique, crotonique.
- 5 7. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le monomère (II) est choisi parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.
- 10 8. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le monomère (III) est tel que R⁶ est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyles, un radical alkylphényle dont le radical alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone.
- 15 9. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le polymère (i) ou (ii) peut comprendre en outre un ou plusieurs motifs correspondant à des monomères non-ioniques monoéthyléniquement insaturés (IV) autres que les monomères (II).
- 20 10 Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le monomère (IV) est choisi parmi :
- les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène,
 - les C₁-C₂₀ alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle,
 - les esters de vinyle ou d'allyle d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acétates ou propionates de vinyle ou d'allyle,
 - les halogénures de vinyle ou de vinylidène comme le chlorure de vinyle ou de vinylidène,
 - les nitriles α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile,
 - les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle,
 - les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide.
- 25 30 11. Granulés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le greffon est choisi parmi les radicaux aliphatiques, cycliques, aromatiques, alkylaromatiques, arylaliphatiques, comprenant 4 à 30 atomes de carbone et pouvant être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence l'oxygène.
- 35

THIS PAGE BLANK (USPTO)